

PCT/EP200 4/012746  
88786

EPC - DG 1

29.12.2004

REC'D 18 JAN 2005

WIPA

EPT

# Ministero delle Attività Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*

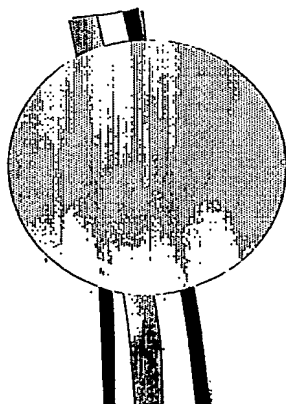
**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002206.**



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

18 NOV. 2004

ROMA li.....

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

IL FUNZIONARIO

*Paola Giuliano*

Dr.ssa Paola Giuliano

**BEST AVAILABLE COPY**

# MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.) **MI 2003A002206**

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°



## A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	POLIMERI EUROPA S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 01768800748
INDIRIZZO COMPLETO	A4	BRINDISI - Via E. Fermi, 4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD. FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
<b>B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO</b> (D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)				
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	B3			
<b>C. TITOLO</b> C1 MIGLIORATO COMPONENTE SOLIDO DI CATALIZZATORE PER LA (CO)POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE E PROCESSO UTILIZZANTE DETTO				

## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	CONTI Giuseppe
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	ADESSO Corrado
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	MENCONI Francesco
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1 C	E2 08	E3 F	E4 2	E5 34

## E. CLASSE PROPOSTA

## F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	11 Mandatario Dott. Paolo GIONI <i>[Signature]</i>				

# MODULO A (2/2)

## I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME:	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; 566 BM CIONI Paolo;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

## M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

Tipo Documento	N. Es. All.	N. Es. Ris.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		39
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	0		0
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITA' CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO

PROCURA GENERALE

RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE

SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO

FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)  
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO? (SI/NO)

Euro	DUECENTONOVANTUNO/80.-		
A	D	F	
SI			
NO			

DATA DI COMPILAZIONE

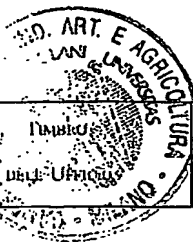
23/10/2003

FIRMA DEL/DEI  
RICHIEDENTE/I

Mandatario: Dott. Paolo CIONI

## VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 20034002206		
C.C.I.A.A. DI	MILANO		COD. 15
IN DATA	14 NOV. 2003	IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO	
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N. 00		FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.	
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE			
IL DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE CORTONESI MAURIZIO		



# PROSPETTO MODULO A

## DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

MI 2003A002206

DATA DI DEPOSITO:

17. NOV. 2003

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO  
POLIMERI EUROPA S.p.A. - BRINDISI Via E. Fermi, 4

### C. TITOLO

MIGLIORATO COMPONENTE SOLIDO DI CATALIZZATORE PER LA (CO)POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE E PROCESSO UTILIZZANTE DETTO

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

### E. CLASSE PROPOSTA

C

08

F

2

34

### O. RIASSUNTO

Catalizzatore e componente solido di catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene, comprendente titanio, magnesio, cloro, un composto protico organoossigenato Dp e un composto aprotico neutro elettrondonatore D, nei seguenti intervalli di rapporti molari:

$Mg/Ti = 1,0 - 50$  ;  $D/Ti = 1,0 - 15$  ;

$Cl/Ti = 6,0 - 100$  ;  $Dp/D = 0,05 - 3,0$  ;

e un procedimento per l'ottenimento dello stesso comprendente i seguenti stadi in successione:

(a) formazione di una miscela e dissoluzione, in detto composto aprotico elettrondonatore D, di un cloruro di magnesio e di un composto di titanio avente formula (II):

$Ti(OR_3)_aX(v-a)$

dove: ciascun  $R_3$  rappresenta un radicale idrocarbile o acile avente da 1 a 15 atomi di carbonio; ciascun X è scelto tra cloro, bromo o iodio;

"v" assume il valore 3 o 4, e "a" è un numero variabile tra 0 e "v";

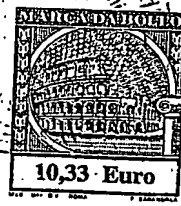
con un rapporto molare tra titanio e magnesio compreso tra 1/1 e 50/1;

(b) separazione parziale del composto D da detta miscela preparata nello stadio (a) fino ad ottenere un residuo solido a temperatura ambiente, in cui il rapporto  $D/Ti$  è compreso tra 1,5 e 40,

(c) formazione di una sospensione di detto residuo solido in un mezzo liquido idrocarburo,

(d) aggiunta a detta sospensione di un composto protico organoossigenato DP, in quantità tale che il rapporto molare  $Dp/D$  sia compreso tra 0,2 e 1,2, e mantenimento della miscela fino all'equilibrio, per formare il desiderato componente solido di catalizzatore.

### P. DISEGNO PRINCIPALE



FIRMA DEL / DEI  
RICHIEDENTE / I

Il Mandatario Dott. Paolo CIONI

*[Handwritten signature]*

fz

MIGLIORATO COMPONENTE SOLIDO DI CATALIZZATORE PER LA  
(CO)POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE E PROCESSO UTILIZZANTE  
DETTO

POLIMERI EUROPA S.p.A. , Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

\*\*\* \*\*

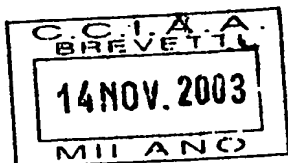
### DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un migliorato componente solido di catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene e ai processi di (co)polimerizzazione in cui detto componente trova utilizzo:

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un componente solido di catalizzatore e il catalizzatore con esso ottenuto, basato su titanio, magnesio e cloro, comprendente eventualmente anche un solido inerte, adatto per condurre processi di polimerizzazione e copolimerizzazione dell'etilene per ottenere polietileni lineari, specialmente in fase gas.

Come noto, i polietileni lineari a bassa densità costituiscono una classe di polimeri termoplastici di largo utilizzo in svariatissime applicazioni pratiche, data la loro buona combinazione di proprietà reologiche, meccaniche e termiche che li rende adatti alla lavorazione in fuso per la fabbricazione di lastre e film mono- e multistrato aventi buona saldabilità, resistenza allo strappo e alla perforazione, flessibilità e trasparenza.

Detti polietileni sono costituiti da copolimeri dell'etilene con quantità variabili da 0,1 a 20 % in moli di uno o più altri monomeri (comonomeri) scelti tra le alfa olefine primarie aventi da 4 a 10 atomi di carbonio, talvolta contenenti anche piccole quantità di propilene. Essi sono ottenuti mediante varianti accuratamente selezionate del processo di polimerizzazione di Ziegler-Natta, facendo



R

polimerizzare etilene in miscela con opportune quantità del o dei comonomeri desiderati, in modo che, sulla base dei relativi rapporti di reattività e di altri fattori dipendenti dalle caratteristiche del catalizzatore e dalle condizioni di processo, una certa quantità delle suddette alfa olefine si inserisca nella catena formata dalle unità monomeriche di etilene. Sulla base della quantità e tipo di comonomero inserito e della sua distribuzione, che raramente è completamente statistica, si ottengono LLDPE con diverse caratteristiche.

Metodologie e ulteriori dettagli su quanto sopra sono facilmente accessibili nella enorme quantità di pubblicazioni sull'argomento, tra cui si menziona, ad esempio, il trattato "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons Ed, Seconda Edizione (1986), volume 6, pagg. 429-453.

Catalizzatori di tipo Ziegler-Natta adatti a formare copolimeri sostanzialmente lineari dell'etilene, aventi elevato peso molecolare, sono generalmente formati da un componente solido, comprendente un composto degli elementi dal gruppo 4 al gruppo 6 della tavola periodica, di preferenza titanio vanadio o cromo, in contatto con un alluminio alchile o un alluminioalchilcloruro. Numerose variazioni e alternative sono state proposte, tra cui di particolare rilevanza l'introduzione di un supporto attivo del catalizzatore, formato da magnesio dicloruro con morfologia complessa.

Così ad esempio il brevetto US 3.642.746 descrive un componente solido di catalizzatore ottenuto per contatto di un composto di metallo di transizione con cloruro di magnesio trattato con un donatore di elettroni. Secondo il brevetto US 4.421.674 un componente solido di catalizzatore viene ottenuto per contatto di un composto di metallo di transizione con il prodotto dell'essiccamento a spruzzo di una soluzione di cloruro di magnesio in etanolo.

RK

Secondo il brevetto UK 1.401.708 un componente solido di catalizzatore viene ottenuto per interazione di un alogenuro di magnesio, un composto non alogenato di metallo di transizione e un alogenuro di alluminio. Nei brevetti US 3.901.863 e US 4.292.200 sono descritti componenti solidi di catalizzatore ottenuti ponendo a contatto un composto di magnesio non alogenato, un composto non alogenato di metallo di transizione e un alogenuro di alluminio.

Il brevetto US 4.843.049 e la domanda di brevetto Europeo EP-A 243.327 descrivono un componente solido di catalizzatore che contiene titanio, magnesio, alluminio, cloro e gruppi alcossilici, altamente attivo nei procedimenti di (co)polimerizzazione dell'etilene, condotti a bassa pressione e temperatura, con la tecnica in sospensione, e rispettivamente ad alta pressione e temperatura, in reattori vessel o tubolari. Questi componenti solidi vengono generalmente ottenuti essiccando a spruzzo una soluzione etanolica di cloruro di magnesio per ottenere un supporto attivo, che viene fatto interagire in sequenza con un titanio tetraalcossido o rispettivamente con tetracloruro di titanio e con un cloruro di alluminio alchile.

Nella tecnica sono noti anche catalizzatori nei quali il composto del metallo di transizione è fissato ad un supporto solido, di natura organica o inorganica, eventualmente trattato fisicamente e/o chimicamente in modo da ottenere una adatta morfologia. Esempi di tali supporti solidi sono i composti ossigenati dei metalli bivalenti (come ossidi, sali inorganici ossigenati e carbossilati), oppure idrossicloruri o cloruri dei metalli bivalenti, specialmente magnesio cloruro.

Sono in particolare noti nella tecnica componenti solidi di catalizzatore ottenuti attivando con un alogenuro di alluminio un complesso contenente magnesio, titanio, alogeno, gruppi alcossilici ed un donatore di elettroni. Un tale complesso può essere depositato su un supporto, specie un supporto poroso e quindi

R

attivato per dare componenti solidi di catalizzatore particolarmente adatti per la polimerizzazione o la copolimerizzazione dell'etilene in fase gassosa. Per questa tecnica nota si rimanda a quanto descritto ed esemplificato nei brevetti US 4.293.673, US 4.302.565, US 4.302.566, US 4.303.771, US 4.354.009, US 4.359.561, US 4.370.456, US 4.379.758, US 4.383.095 e US 5.290.745.

Questi processi e catalizzatori consentono l'ottenimento di polietilene in forma granulare scorrevole, i quali tuttavia manifestano caratteristiche reologiche del particolato non del tutto soddisfacenti, per la presenza di fini, la friabilità dei granuli e una certa appiccicosità residua che tende a produrre zone di impaccamento. Un altro problema risiede nella insoddisfacente produttività, intesa come quantità di polimero ottenibile per ogni unità in peso del catalizzatore.

Un ulteriore problema derivante dalla residua appiccicosità di certi polietilene, specialmente quelli lineari a bassa densità (LLDPE), è stato rilevato in connessione con il trasporto, lo stoccaggio e la successiva lavorazione di detti materiali sia in forma granulare, per la possibile formazione di blocchi e grumi, sia in film, per la difficoltà di separare e srotolare le bobine di pellicola.

Si è ora trovato che è possibile ottenere componenti solidi di catalizzatore Ziegler-Natta su un supporto preparato da un cloruro di magnesio reso solubile in un composto polare, mediante un procedimento semplice e conveniente che consente di ottenere catalizzatori con migliorata attività catalitica e selettività a dare un (co)polimero dell'etilene dotato di eccellenti caratteristiche reologiche e meccaniche e appiccicosità residua molto ridotta, anche dopo lunghi stoccaggi a temperature fino a 50 °C.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un componente solido di catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene, comprendente titanio,





PK

magnesio, cloro, un composto protico organoossigenato  $D_p$  e un composto aprotico neutro elettrondonatore  $D$ , nei seguenti intervalli di rapporti molari:

$$Mg/Ti = 1,0 - 50 \quad ; \quad D/Ti = 1,0 - 15 \quad ;$$

$$Cl/Ti = 6,0 - 100 \quad ; \quad D_p/D = 0,05 - 3 \quad .$$

Detto componente solido può essere vantaggiosamente ottenuto mediante un procedimento che costituisce un secondo oggetto dell'invenzione, comprendente i seguenti stadi in successione:

- (a) formazione di una miscela e dissoluzione, in detto composto aprotico elettrondonatore  $D$ , di un cloruro di magnesio e di un composto di titanio avente formula (I):



dove: ciascun  $R^3$  rappresenta un radicale idrocarbile o acile avente da 1 a 15 atomi di carbonio,

ciascun  $X$  è scelto tra cloro, bromo o iodio,

$v$  è 3 o 4 e rappresenta lo stato di ossidazione del titanio,

$a$  è un numero variabile tra 0 e  $v$

con un rapporto molare tra magnesio e titanio compreso tra 1/1 e 50/1;

- (b) separazione parziale del composto  $D$  da detta miscela preparata nello stadio (a) fino ad ottenere un residuo solido a temperatura ambiente, in cui il rapporto  $D/Ti$  è compreso tra 1,5 e 40,
- (c) formazione di una sospensione di detto residuo solido in un mezzo liquido inerte, preferibilmente idrocarburico,
- (d) aggiunta a detta sospensione di un composto protico organoossigenato  $D_p$ , in quantità tale che il rapporto molare  $D_p/D$  sia compreso tra 0,2 e 1,2, e mantenimento della miscela fino a formare il desiderato componente solido

R

di catalizzatore.

Secondo una forma preferita di attuazione, nella soluzione in (a) viene aggiunto anche un solido inerte I in una opportuna forma granulare, avente la funzione di supporto e/o di favorire l'ottenimento della desiderata morfologia nel componente solido della presente invenzione.

Il componente solido in accordo con la presente invenzione permette di ottenere catalizzatori ad elevatissima attività, ma soprattutto selettivi verso la formazione di polimeri e copolimeri dell'etilene con una morfologia, distribuzione dei pesi molecolari e dell'eventuale comonomero in catena risultanti nel complesso in un insieme altamente desiderabile di proprietà quali: eccellente reologia, con una sensibilità allo sforzo di taglio (comunemente abbreviata SS, dall'inglese "Shear Sensitivity") secondo ASTM D1238-01, almeno superiore a 20, e preferibilmente compreso tra 25 e 40; elevata resistenza meccanica, allo strappo, alla trazione, alla perforazione; bassa appiccicosità residua del film. A tale scopo, il detto componente solido deve essere sottoposto ad un processo di attivazione mediante contatto e reazione con alluminio alchili, in uno o più stadi, prima di poter costituire il desiderato catalizzatore di polimerizzazione.

Come d'uso, in accordo con la domanda in oggetto, ogni riferimento ad elementi, radicali, sostituenti, composti o parti di essi, , compreso in un gruppo, include il riferimento anche ad una qualsiasi miscela degli elementi del gruppo tra loro.

Preferibilmente, il detto componente solido è caratterizzato dai seguenti intervalli di rapporti molari tra i costituenti:

$$\text{Mg/Ti} = 1,5 - 10 \quad ; \quad \text{D/Ti} = 3,0 - 8,0 \quad ;$$

$$\text{Cl/Ti} = 10 - 25 \quad ; \quad \text{D}_p/\text{D} = 0,1 - 2,0 \quad .$$

PC

Ancor più preferibilmente, detto rapporto  $D_p/D$  è compreso tra 0,2 e 1,0

Il titanio può essere presente nel componente solido nello stato di ossidazione +3 oppure +4, oppure anche come miscela di composti nei due stati di ossidazione. Lo stato di ossidazione dipende generalmente dal metodo di preparazione utilizzato.

Secondo una forma preferita, dal 10 al 90%, più preferibilmente dal 20 al 70 %, in peso del componente solido può essere costituito da detto solido inerte I, il resto essendo la parte cataliticamente attiva. Il solido inerte può essere convenientemente incluso nel componente solido, introducendolo, nelle desiderate proporzioni, nel corso dello stadio (a) del detto metodo di preparazione.

Il composto elettrondonatore aprotico D può essere un qualsiasi composto organico, liquido nelle condizioni di processo dello stadio (a), dotato di capacità coordinante per la presenza di un eteroatomo scelto tra i composti non metallici dei gruppi 15 e 16, preferibilmente un composto organico avente da 3 a 20 atomi di carbonio, meglio da 4 a 10, più preferibilmente contenente almeno un atomo di ossigeno legato a un atomo di carbonio. Sono composti D quelli appartenenti alle classi dei chetoni, eteri, esteri, ammine, ammidi, tioeteri, e xantati, alifatici o aromatici, lineari o ciclici. Sono preferiti gli eteri, i chetoni e gli esteri, specialmente gli eteri ciclici. Tipici esempi sono dibutiletere, diesiletere, metiletilchetone, diisobutilchetone, tetraidrofurano, diossano, acetato di etile, butirrolattone, o una loro miscela.

Il composto protico organoossigenato  $D_p$  è, in accordo con la presente invenzione, un composto capace di cedere un protone acido in condizioni di basicità medio-alta, ad esempio un composto con  $pK_a \leq 16$ .  $D_p$  è preferibilmente scelto tra i composti aventi la seguente formula (II):



(II)

dove: R è un radicale idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico, eventualmente fluorurato, contenente da 1 a 30 atomi di carbonio, A è scelto tra i gruppi divalenti di formula  $CR^1R^2$ , CO, SCO e SO, preferibilmente CO o  $CR^1R^2$ , in cui ciascun  $R^1$  e  $R^2$  è indipendentemente idrogeno o un gruppo alifatico o aromatico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, più preferibilmente CO.

m è 0 o 1

In particolare detto  $D_p$  è scelto tra gli alcoli e gli-acidi organici, alifatici o aromatici, preferibilmente alifatici aventi da 2 a 10 atomi di carbonio. Tipici esempi di composti adatti allo scopo sono: alcool etilico, alcool butilico, alcool esilico, alcool isobutilico, alcool amilico, alcool benzilico, fenolo, alcool fenilbutilico, alcool decilico, alcool neopentilico, alcool cicloesilico, glicol etilenico, glicole propilenico, dietilenglicole, dietilenglicolmonometiltere, acido acetico, acido propionico, acido benzoico, acido esanoico, acido 2-etilesanoico, acido versatico (miscela di acidi), acido fenilbutirrico, acido adipico, acido succinico monoetilestere, o loro miscele.

Il procedimento per la preparazione del detto componente solido di catalizzatore comprende un primo stadio (a) in cui viene preparata una miscela del composto di titanio di formula (I) e del magnesio dicloruro in un liquido comprendente il composto elettron-donatore D. Il rapporto atomico tra magnesio e titanio è sostanzialmente lo stesso del desiderato componente solido, cioè compreso tra 1,0 e 50. Il composto donatore D viene introdotto nella miscela in quantità almeno sufficienti a solubilizzare nel corso dello stadio (a) gran parte dei suddetti composti. In generale è preferibile che almeno il 50% dei detti composti venga

12

disciolto, più preferibilmente almeno 80%, meglio ancora se almeno l'intera quantità del magnesio cloruro è portata in soluzione. Preferibilmente si utilizzano rapporti molari D/Ti compresi tra 5 e 100, più preferibilmente tra 10 e 50.

Il composto di titanio di formula (I) utilizzato per l'ottenimento del presente componente solido di catalizzatore è opportunamente scelto in modo da essere almeno parzialmente solubile nel composto elettrondonatore D nelle condizioni di processo adottate nello stadio (a). Il gruppo  $R^3$  è preferibilmente scelto tra i gruppi alchilici o acilici alifatici aventi da 2 a 15, più preferibilmente da 3 a 10 atomi di carbonio. X è preferibilmente cloro. Adatti composti di titanio sono i cloruri e bromuri, ad esempio  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiBr_4$ , e gli alcolati o carbossilati di titanio. Esempi di tetraalcolati di titanio adatti allo scopo sono titanio tetra-n-propilato, titanio tetra-n-butilato, titanio tetra-*iso*-propilato e titanio tetra-*iso*-butilato. Esempi di carbossilati sono il titanio tetrabutirrato, il titanio tetraesanoato, il titanio versatato, e i composti misti quali il titaniodiclorurodiesanoato o il titanio tricloruroacetato.

Il titanio tricloruro è un composto solido meno solubile nei composti donatori D, rispetto al  $TiCl_4$ , ma si è trovato che è comunque adatto alla formazione del desiderato componente solido, anche se nello stadio (a) non viene completamente solubilizzato.

Il cloruro di magnesio introdotto nello stadio (a) può essere in qualsiasi forma cristallina, amorfa o mista. Preferibilmente si utilizza magnesio cloruro anidro.  $MgCl_2$  amorfi o semiamorfi possono essere ottenuti con diverse note metodologie, ad esempio per spray-drying da soluzioni in un alcool, ad esempio alcool etilico o butilico. Il magnesio cloruro così ottenuto può contenere una residua quantità di alcool, di solito inferiore al 5% in peso, ed è più rapidamente solubile nel

donatore D.

Secondo una particolare forma di attuazione, il magnesio cloruro introdotto nello stadio (a) può essere formato almeno parzialmente *in situ* nello stesso stadio (a), per reazione di magnesio metallico con un composto di titanio +4, preferibilmente titanio tetracloruro, che viene corrispondentemente ridotto a Ti +3. In tal caso la miscela di reazione viene preferibilmente filtrata prima di completare l'aggiunta dei costituenti nello stadio (a). Una tecnica di questo tipo è, ad esempio, descritta nel citato brevetto US 5.290.745.

Non è rilevante l'ordine di aggiunta dei componenti nella preparazione della miscela dello stadio (a). Sia il composto di Ti che  $MgCl_2$ , possono essere eventualmente introdotti nella miscela in forma di soluzione in un adatto composto D, che può anche non essere lo stesso. Anche il composto donatore D può all'occorrenza essere in miscela con un diverso liquido inerte, quale, ad esempio, un idrocarburo aromatico, normalmente fino ad un rapporto in volume 1/1.

Lo stadio (a) comprende convenientemente il mantenimento della miscela formata come sopra ad una temperatura compresa tra temperatura ambiente e la temperatura di ebollizione del composto donatore D, tipicamente tra 50 e 120 °C, per un tempo variabile da alcuni minuti a 24 ore, al fine di solubilizzare la maggior quantità possibile dei detti composti di Ti e Mg.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione, la miscela ottenuta al termine dello stadio (a) può anche comprendere in sospensione una quantità di un solido inerte I in forma granulare, che può avere diverse funzioni, quali, ad esempio, il miglioramento delle proprietà meccaniche del granulo di catalizzatore, la funzione di supporto del solido catalitico in modo da aumentare la superficie catalitica effettivamente disponibile, oppure può funzionare da agente

KL

inspessente nel successivo stadio (b) di preparazione del solido catalitico. Solidi inerti adatti allo scopo sono certi polimeri in granulo o polvere come polistirene o poliestere, eventualmente modificati secondo l'arte nota. Preferibilmente vengono utilizzati solidi inorganici quali silice, naturale o sintetica, nelle sue diverse varietà disponibili anche commercialmente, titania, silico-alluminati, carbonato di calcio, magnesio cloruro (in forma sostanzialmente insolubile), o una loro combinazione. Preferibilmente i detti solidi inerti I sono in forma granulare con dimensioni medie del granulo da 10  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ , e una distribuzione stretta delle dimensioni. Una silice tipicamente adatta allo scopo è una silice microsferoidale (grandezza 20-100  $\mu\text{m}$ ) avente un'area superficiale BET da 150 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , una porosità totale  $>80\%$  ed un raggio medio dei pori da 50 a 200 Å.

Generalmente, la quantità di solido inerte aggiunta alla miscela in (a) viene scelta dal tecnico medio in base al ruolo dell'inerte nel catalizzatore o nella sua preparazione. Opportunamente, si utilizzano quantitativi tali da ottenere al termine della preparazione un contenuto di inerte dal 10 al 90%, preferibilmente dal 20 al 70%, in peso rispetto al totale del componente solido. In particolare, se il solido inerte viene introdotto principalmente come agente di inspessimento, sono preferite quantità tali da ottenere un contenuto finale di inerte dal 25 al 50% in peso. Se il solido inerte è usato principalmente come supporto, la quantità nel prodotto finale varia preferibilmente da 40 a 60 % in peso.

Non sono critiche le modalità di introduzione del solido inerte I nella miscela dello stadio (a). Il solido può essere aggiunto al donatore D prima degli altri composti, oppure successivamente al dissolvimento di questi e all'eventuale filtrazione della soluzione. In una forma preferita di attuazione, il solido inerte, particolarmente la silice, viene posto in sospensione in una parte del composto D ed

PC

eventualmente riscaldato per alcuni minuti sotto agitazione, prima di essere aggiunto alla miscela contenente i composti di Ti e Mg ed la rimanente quantità di D.

Al termine dello stadio (a), la miscela ottenuta viene separata nello stadio (b) da gran parte del composto elettrolizzatore D, fino ad ottenere il desiderato rapporto molare D/Ti, mediante una qualsiasi tecnica dell'arte adatta allo scopo, ad esempio mediante precipitazione per aggiunta di un eccesso di un composto idrocarburico, quale esano o eptano, oppure mediante evaporazione. Si ottiene al termine un residuo solido o dalla consistenza pastosa.

Una qualsiasi tecnica di evaporazione può essere utilizzata allo scopo, quale evaporazione "flash", distillazione, evaporazione in corrente, spray-drying, quest'ultima essendo preferita. In una forma di realizzazione, l'evaporazione mediante spray-drying comprende riscaldare la miscela (soluzione o sospensione) ad una temperatura prossima a quella di ebollizione e spingerla attraverso un ugello in una camera dove si opera al di sotto della pressione atmosferica, o viene fatto circolare un gas inerte. Si ottengono in tal modo dei granuli della desiderata dimensione, generalmente con diametro compreso tra circa 10 e circa 200  $\mu\text{m}$ .

Nel solido ottenuto al termine di detto stadio (b), essenzialmente tutto il titanio si trova adsorbito e fisicamente disperso sul cloruro di magnesio.

Nel successivo stadio (c), il residuo dello stadio (b) viene ripreso con un liquido inerte in cui la parte solida è essenzialmente insolubile. Lo stadio (c) si conduce usualmente a temperatura ambiente. Adatti liquidi inerti sono generalmente gli idrocarburi, eventualmente alogenati, ad esempio fluorurati, in particolare gli idrocarburi alifatici, ciclici o lineari, quali esano, cicloesano, eptano, decano, ecc..





PC

Nel caso un liquido inerte sia stato introdotto nello stadio (a), esso può essere fatto evaporare insieme al composto D, oppure, specialmente se più altobollente di D, restare in parte in miscela con il residuo solido, formando così direttamente la sospensione ottenuta al termine dello stadio (c). La quantità di liquido nello stadio (c) non è critica, ma il rapporto solido/liquido può essere convenientemente compreso tra 10 e 100 g/l.

Si è trovato che il composto donatore D rimane stabilmente legato al suddetto residuo solido, nelle comuni condizioni di temperatura, e non viene rimosso in quantità significative per lavaggio con un liquido inerte quale quello utilizzato per la sospensione nello stadio (c).

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, il residuo solido ottenuto nel suddetto stadio (b), o anche la sospensione nel liquido inerte dello stadio (c), possono essere ottenuti come descritto nei brevetti US 4.302.566, US 4.354.009 oppure US 5.290.745, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento, in particolare in relazione alla preparazione del cosiddetto "precursore".

Pertanto, il componente solido secondo la presente invenzione può essere ottenuto anche modificando in accordo con il detto stadio (d) o detti stadi (c) e (d) in successione, un solido precursore di catalizzatore, comprendente titanio, magnesio, cloro, un composto aprotico elettron-donatore D ed eventualmente un composto solido inerte I, in cui i costituenti sono tra loro nei seguenti rapporti molari:

$Mg/Ti = 1 - 50$  ;  $D/Ti = 2,0 - 20$  ;  $Cl/Ti = 6 - 100$  . . .  
preferibilmente,

$Mg/Ti = 1,5 - 10$  ;  $D/Ti = 4,0 - 12$  ;  $Cl/Ti = 10 - 30$

e detto solido inerte I è in quantità compresa tra 0 e 95%, preferibilmente tra 20 e 60% in peso rispetto al peso totale del precursore.

R

Nello stadio (d) del processo secondo la presente invenzione, alla sospensione ottenuta in accordo con detto stadio (c) viene aggiunto un composto protico  $D_p$ , contenente almeno un atomo di idrogeno con caratteristiche acide o debolmente acide, come più sopra definito. Detto composto  $D_p$  viene aggiunto in quantità tale che il rapporto molare con il composto elettrondonatore sia compreso tra 0,2 e 1,2, preferibilmente tra 0,3 e 0,7.

Il composto protico organoossigenato  $D_p$  reagisce con il solido presente nella sospensione sostituendo in parte il donatore D fino al raggiungimento dell'equilibrio, cioè quando il rapporto  $D_p/D$  nel liquido rimane costante. Preferibilmente il composto  $D_p$  è aggiunto in quantità molare uguale o inferiore alla quantità di D effettivamente legato al solido ottenuto nello stadio (c), o comunque al solido precursore. La reazione viene convenientemente condotta scaldando la miscela tra 40 e 100°C, più preferibilmente tra 60 e 80 °C, per un periodo variabile da 5 minuti a 5 ore. In genere la reazione è all'equilibrio in tempi minori di 60 minuti.

In una forma di attuazione preferita, il composto protico  $D_p$  viene aggiunto alla sospensione a temperatura ambiente, e la sospensione viene poi riscaldata alla desiderata temperatura per 20-40 minuti, sotto agitazione.

Preferibilmente, il detto componente solido di catalizzatore è costituito per almeno il 90% in peso, più preferibilmente per almeno il 95% in peso dai detti componenti Ti, Mg, Cl, D,  $D_p$  ed eventualmente il solido inerte I. Nel caso i composti di titanio e magnesio introdotti nello stadio (a) siano essenzialmente cloruri, il componente solido ottenuto è ancor più preferibilmente sostanzialmente costituito dai detti componenti. Se invece vengono utilizzati almeno in parte carbossilati o alcolati nello stadio (a), il composto protico ossigenato  $D_p$  nel

82

prodotto finale può anche rappresentare una miscela di composti diversa dal composto di formula (II) introdotto nello stadio (d), a causa dello scambio con i detti carbossilati o alcolati. In ogni caso tuttavia, non vengono modificati i benefici effetti dovuti alla presenza del detto composto protico organoossigenato nel suo insieme.

Tutte le suddette operazioni per la preparazione del componente solido di catalizzatore sono convenientemente condotte in atmosfera controllata e inerte, ad esempio di azoto o argon, in considerazione della sensibilità degli alluminio alchili e del componente solido di catalizzatore all'aria e all'umidità.

Preferibilmente, la quantità di titanio contenuta nel componente solido della presente invenzione non supera il 10% in peso, più preferibilmente è compresa tra 1 e 5 % in peso. Contenuti di titanio superiori al 10% in peso non offrono alcun ulteriore vantaggio in termini di attività del catalizzatore, presumibilmente a causa del fatto che l'ulteriore titanio è presente nel solido in forma inattiva o indisponibile a interagire con l'olefina da polimerizzare.

Il componente solido di catalizzatore così ottenuto può essere separato dal liquido mediante i noti mezzi di separazione liquido/solido adatti allo scopo, quali decantazione, filtrazione, centrifugazione, o una combinazione di questi, con l'esclusione dell'evaporazione del solvente. Successivamente viene lavato con un solvente idrocarburico ed eventualmente essiccato, oppure mantenuto in sospensione in detto solvente.

Il componente solido di catalizzatore così ottenuto forma un eccellente catalizzatore per la (co)polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine in combinazione con un adatto attivatore e/o co-catalizzatore, costituito da un composto organometallico alchilico dell'alluminio, preferibilmente un alluminio alchile o un alluminio

alchilalogenuro.

In particolare, in una forma preferita della presente invenzione, il detto componente solido viene prima attivato per contatto e reazione con una adatta quantità di un alluminioalchile o alchilcloruro, e successivamente, il componente solido attivato forma il catalizzatore finale per contatto e reazione con una opportuna quantità di alluminio trialchile.

Secondo tale forma preferita, il componente solido è posto in contatto e fatto reagire, in un adatto mezzo liquido inerte, con un alluminio alchile o alchilcloruro rappresentabile mediante la seguente formula generale (III):



dove R' è un radicale alchilico, lineare o ramificato, contenente da 1 a 20 atomi di carbonio, X è scelto tra H e Cl, preferibilmente Cl, e "n" è un numero decimale avente valori compresi tra 1 e 3, preferibilmente tra 2 e 3, in una quantità tale che il rapporto  $\text{Al}/(\text{D}+\text{D}_p)$  sia compresa tra 0,1 e 1,5, preferibilmente tra 0,2 e 1,3, ancor più preferibilmente tra 0,3 e 1,0.

Cloruri di alluminio alchile di formula (III) sono noti e ampiamente utilizzati nel campo della polimerizzazione delle olefine. Cloruri di alluminio alchile preferiti sono i composti di formula (III) in cui R' è un radicale alifatico, lineare o ramificato, avente da 2 a 8 atomi di carbonio. Tipici esempi di tali composti sono etil alluminio dicloruro, dietil alluminio cloruro, etil alluminio sesquicloruro, isobutil alluminio dicloruro, diottilalluminio cloruro. Cloruri di alluminio alchile aventi valori decimali non interi di "n" possono essere ottenuti, secondo la tecnica nota, miscelando nelle opportune proporzioni cloruri di alluminio e alluminio trialchili e/o i rispettivi cloruri alchili misti aventi "n" uguale a 1 e 2.

Altrettanto noti sono gli alluminio alchili compresi in detta formula (III),

PC

molti dei quali sono prodotti disponibili sul mercato. Tipici esempi di detti alluminio alchili sono gli alluminio trialchili quali alluminio trimetile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio tributile, alluminio triesile, alluminio triottile, e gli alluminio alchilidruri, quale dietilalluminioidruro, dibutilalluminioidruro, diottilalluminioidruro, butilalluminiodiidruro.

Il composto organometallico di alluminio di formula (III) può essere aggiunto tal quale, oppure in forma di soluzione in un solvente organico inerte scelto tra gli idrocarburi liquidi a temperatura ambiente, ad esempio esano, eptano, toluene, oppure anche in forma supportata su un solido inerte analogo al suddetto solido I.

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione, specialmente per un successivo utilizzo nella produzione di LLDPE, la fase di attivazione del detto componente solido può essere efficacemente condotta in due stadi con due diversi composti organometallici di Al aventi formula (III). Nel primo stadio viene fatto reagire con alluminio trialchile ( $n = 3$  in formula (III)), mentre nel secondo stadio viene fatto reagire con un alluminio dialchilcloruro ( $n = 2$ ,  $X = Cl$ , in formula (III)), in una quantità tale che, complessivamente, il rapporto molare  $Al/(D + D_p)$  sia compreso tra 0,1 e 1,3, preferibilmente tra 0,4 e 1,1. Usualmente tra primo e secondo stadio il componente solido non viene separato. Anche al termine dell'attivazione si preferisce lasciare il componente attivato in sospensione nel mezzo liquido di reazione contenente l'eventuale alluminio alchile o alchilalogenuro non reagito.

In un aspetto ulteriormente preferito, nel detto primo stadio il rapporto  $AlR_3/(D + D_p)$  è compreso tra 0,1 e 0,4 e nel secondo stadio il rapporto  $AlR_2Cl/(D + D_p)$  è compreso tra 0,2 e 0,7.

PZ

Il componente di catalizzatore attivato, ottenuto con il suddetto processo contiene almeno il 20% di titanio in forma ridotta (stato di ossidazione +3) rispetto alla quantità di titanio totale. Preferibilmente il titanio in forma ridotta è almeno il 50 % del titanio totale, più preferibilmente 80%. La quantità di titanio +3 aumenta in generale con l'aumentare della quantità di alluminio alchile di formula (III) fatto reagire con il componente solido, e può essere regolata di conseguenza, sulla base dell'esperienza del tecnico dell'arte.

Il componente solido, sia in forma attivata che non attivata, è in grado di formare un catalizzatore per la (co)polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine, e segnatamente dell'etilene, per contatto e reazione con un adatto co-catalizzatore.

Adatti co-catalizzatori utilizzabili in combinazione con il componente solido attivato come sopra, sono quelli normalmente utilizzati nell'arte per la preparazione dei catalizzatori di tipo Ziegler-Natta, preferibilmente gli alluminio trialchili che contengono da 1 a 10, più preferibilmente da 1 a 5, atomi di carbonio in ciascun gruppo alchile. Tra questi sono preferiti alluminio trimetile, alluminio trietile, alluminio tri-n-butile, alluminio triisobutile. Nei catalizzatori della presente invenzione il rapporto atomico tra l'alluminio (nel co-catalizzatore) ed il titanio (nel componente solido di catalizzatore) è generalmente variabile da 10:1 a 500:1 e preferibilmente da 50:1 a 200:1, in funzione del particolare sistema di polimerizzazione adottato e dei parametri di processo. Se il componente solido non è attivato, è preferibile utilizzare un rapporto Al/Ti di almeno 100 e fino a 400, mentre il componente attivato è preferibilmente trattato con un rapporto atomico Al/Ti da 50:1 a 200:1.

Detto catalizzatore si forma secondo le tecniche note, per contatto tra il componente solido e il co-catalizzatore, facendo reagire i componenti tal quali

PC

oppure in un adatto mezzo liquido, di solito un idrocarburo, preferibilmente lo stesso in cui è stato ottenuto il componente solido attivato, in modo da evitare la separazione della sospensione dal liquido. La concentrazione del co-catalizzatore nel mezzo liquido è scelta in base alla pratica usuale ed è di norma compresa tra 0,1 e 1,0 moli/L. La temperatura alla quale si prepara il catalizzatore non è particolarmente critica, ed è compresa preferibilmente nell'intervallo da 0°C alla temperatura di utilizzo del catalizzatore nel processo di polimerizzazione, cioè fino a temperature di 120 °C e anche oltre. La formazione del catalizzatore è usualmente molto rapida già a temperatura ambiente. Il contatto tra i-componenti è usualmente scelto da 5 secondi a 30 minuti, a seconda della temperatura, prima di iniziare la polimerizzazione. In dipendenza delle esigenze operative, il catalizzatore può essere formato *in situ* nel reattore di polimerizzazione, oppure alimentato al reattore dopo averlo preformato in una adatta apparecchiatura. In particolare, nel caso di polimerizzazione in fase gas, specialmente con la tecnica del letto fluido, è preferibile alimentare al reattore il componente solido attivato, separatamente dalla soluzione di co-catalizzatore, formando il catalizzatore direttamente nell'ambiente di polimerizzazione. In tal caso il tempo di contatto è determinato dalle condizioni di processo del letto fluido ed è contenuto entro una media da alcuni secondi a circa un minuto.

Anche il componente solido non attivato è tuttavia utilizzabile per la preparazione di catalizzatori di polimerizzazione mediante contatto e reazione con una adatta quantità di co-catalizzatore, ovvero un alluminio trialchile come sopra specificato. In tal caso, l'attivazione avviene contemporaneamente alla formazione del catalizzatore, mediante lo stesso alluminio alchile, ma si è trovato, nella pratica, che non viene necessariamente ottenuto un catalizzatore con le stesse caratteristiche

di quello ottenuto in due stadi separati, come sopra descritto, anche se i componenti utilizzati sono identici. Si è trovato che il catalizzatore di polimerizzazione preparato senza lo stadio intermedio di attivazione, che forma comunque oggetto della presente invenzione, è specialmente adatto per processi di polimerizzazione in sospensione.

Forma un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per la (co)polimerizzazione dell'etilene, cioè per la polimerizzazione dell'etilene a dare AT polietilene lineare e per la copolimerizzazione dell'etilene con propilene o altre  $\alpha$ -olefine, comprendente far reagire etilene ed eventualmente almeno una  $\alpha$ -olefina, nelle opportune condizioni di polimerizzazione, preferibilmente in fase gas, in presenza del suddetto catalizzatore in accordo con la presente invenzione. La quantità di catalizzatore è generalmente scelta dal tecnico in modo che sia possibile controllare la temperatura di processo, cioè in modo che la polimerizzazione non sia eccessivamente esotermica.

Tipici esempi, non limitativi, di condizioni di processo di polimerizzazione in fase gas, adatte all'uso del catalizzatore secondo la presente invenzione, sono descritte, con riferimento a catalizzatori differenti, nei brevetti precedentemente menzionati, particolarmente US 4.302.566 e US 4.293.673.

Un processo di polimerizzazione in fase gas secondo la presente invenzione viene convenientemente condotto in accordo con la nota tecnica del letto fluido, ponendo in contatto una corrente gassosa del o dei monomeri con una sufficiente quantità del catalizzatore della presente invenzione, ad una temperatura tra 70 e 115 °C, secondo la densità del (co)polimero che si desidera ottenere (usualmente compresa per LLDPE tra 0,91 e 0,95), e ad una pressione compresa tra 500 e 1000 kPa.



PC

La corrente di alimentazione dei monomeri, cui si aggiunge quella dei gas di riciclo, da 30 a 50 volte superiore in volume, viene inviata dal fondo del reattore attraverso un piatto di distribuzione in modo da sostenere uniformemente e con efficiente agitazione il letto sospeso di catalizzatore e particolato polimerico in formazione. Una parte di detta corrente, o una corrente secondaria è preferibilmente in forma liquida con funzione di raffreddamento, eventualmente per la presenza di un liquido inerte bassobollente, ad esempio esano, per favorire il mantenimento della desiderata temperatura nel letto fluido.

Il catalizzatore è preferibilmente formato *in situ*, per introduzione nel letto fluido, mediante una corrente di gas inerte, del componente solido attivato in sospensione, e del co-catalizzatore, dove entra in contatto con i monomeri provenienti dal fondo del reattore. La particella di polimero ingloba il catalizzatore stesso e cresce fino alle desiderate dimensioni per contatto con i monomeri in fase gas del letto fluido.

Ad una opportuna altezza del reattore, talvolta nella corrente stessa del catalizzatore, può essere introdotto anche idrogeno o altri noti composti adatti come trasferitori di catena, al fine di regolare il peso molecolare medio al valore desiderato. Nella zona inferiore del letto fluido viene prelevato in continuo il polimero così prodotto ed inviato alla sezione di recupero. Il catalizzatore viene disattivato e i gas residui separati dal polimero mediante una corrente gassosa in una adatta colonna di spurgo. La maggior parte dei gas non reagiti sale invece nella sezione del reattore superiore al letto fluido e viene quindi aspirata in un compressore e inviata nuovamente al reattore come riciclo.

In accordo con quanto sopra, il catalizzatore secondo la presente invenzione è utilizzabile con eccellenti risultati negli usuali processi industriali di

RC

polimerizzazione dell'etilene a dare polietilene lineare e nella copolimerizzazione dell'etilene con propilene o  $\alpha$ -olefine superiori, preferibilmente aventi da 4 a 10 atomi di carbonio, a dare copolimeri aventi diverse caratteristiche in funzione delle condizioni specifiche di polimerizzazione e della quantità e struttura della stessa  $\alpha$ -olefina. Sono ottenibili, ad esempio, polietileni lineari con densità comprese tra 0,890 e 0,970 g/cm<sup>3</sup>, preferibilmente 0,900 e 0,950 g/cm<sup>3</sup>, e con pesi molecolari medi ponderali  $M_w$  compresi tra 20.000 e 500.000. Le  $\alpha$ -olefine utilizzate preferibilmente nella copolimerizzazione dell'etilene per la produzione di polietilene lineare a bassa o media densità (noto con le sigle VLDPE o LLDPE), sono 1-butene, 1-esene e 1-ottene. Il rapporto molare etilene/ $\alpha$ -olefina è scelto, una volta determinate tutte le altre condizioni, in base al desiderato contenuto di comonomero nel copolimero, ed è usualmente compreso tra 0,005/1 a 2/1, preferibilmente da 0,1 a 1,0.

I (co)polimeri dell'etilene così ottenuti hanno ottime caratteristiche meccaniche e reologiche, paragonabili o anche superiori a quelle dei migliori polietileni commerciali di simile composizione e densità, ma presentano una appiccicosità decisamente inferiore, espressa come potere collante, usualmente inferiore a 260 cN, preferibilmente compresa tra 130 e 200 cN, mentre i polietileni ottenuti con processi analoghi, ma in presenza di catalizzatori tradizionali, ottenuti da componenti solidi contenenti un solo tipo di composto elettrondonatore, hanno valori di potere collante superiori a 300 cN.

La presente invenzione, nei suoi molteplici aspetti, viene illustrata più particolarmente dagli esempi che seguono, i quali sono riportati a scopo puramente dimostrativo, senza che ciò possa costituire o sia considerato in alcun modo una limitazione della portata complessiva dell'invenzione stessa.

fl

## ESEMPI

Sono state utilizzate le sottoriportate metodiche di analisi e caratterizzazione.

### Melt Flow Index

Melt Flow Index (MFI, Indice di Fuso), correlato al peso molecolare medio ponderale del polimero, misurato secondo la tecnica standard ASTM-D 1238 E. Si riporta MFI misurato con un peso di 2,16 kg a 190 °C, espresso come grammi di polimero fuso in 10 minuti (g/10 min) .

### Sensibilità allo sforzo di taglio (Shear Sensitivity, SS)

Calcolata come rapporto tra MFI a 2,16 kg e MFI a 21,6 kg, entrambi misurati secondo la suddetta tecnica standard. Questo parametro è notoriamente correlato con la distribuzione dei pesi molecolari.

### Densità

Determinato secondo metodologia ASTM D1505-98.

### Appiccicosità residua

Determinata come misura del potere collante secondo il metodo ASTM D5458-95.

### Dardo

Determinato secondo il metodo ASTM D 1709-01 (Test method B).

### Resistenza alla perforazione

Determinata secondo il metodo ASTM D5748-95.

### Elmendorf

Determinata secondo il metodo ASTM D1922-00.

### Reagenti e materiali

I seguenti reagenti e materiali sono stati utilizzati in particolare nelle

realizzazioni pratiche oggetto dei sottostanti esempi. Se non specificato, i prodotti sono stati utilizzati come ricevuti dal fornitore.

Magnesio cloruro ALDRICH ( $\text{MgCl}_2$ , polvere, purezza >99,9%); titanio tricloruro ALDRICH ( $\text{TiCl}_3$ ) purezza > 99,99%) acido 2-etil-esanoico (purezza 99.00%) prodotto da BASF; 1-butanolo ALDRICH (purezza 99.8 %); Tetraidrofurano (THF) ALDRICH (purezza 99.9 %); Dietil Mono cloro Alluminio (DEAC) (purezza 99,90 %), Tri-n esil Alluminio (purezza 99,90 %), Trietil Alluminio (purezza 99,90 %), Trimetil Alluminio (purezza 99,90 %), prodotti da CROMPTON; n-eptano, prodotto da Synthesis-(PR) col nome SYNTSOL LP 7, purificato per passaggio su setacci molecolari.

**ESEMPIO 1** Preparazione del componente solido di catalizzatore

In un recipiente in vetro da 200 ml, dotato di agitazione meccanica e posto sotto atmosfera inerte di azoto, vengono introdotti 30 ml di una sospensione in eptano contenenti 1,0 g di un precursore solido in polvere, preparato in accordo con la metodologia riportata nel brevetto US 5.290.745, il cui contenuto è qui integralmente incluso a titolo di riferimento, particolarmente l'esempio 1, paragrafi (a) e (b) di preparazione del precursore solido mediante la tecnica di spray-drying. Il precursore conteneva 660 mg di componente cataliticamente attivo comprendente 0,51 mmoli di Ti, 2,82 mmoli di Mg, 7,17 mmoli di Cl, 4,34 mmoli di tetraidrofurano (THF; composto elettrondonatore D) e 340 mg di silice avente le seguenti caratteristiche: diametro medio 0,1 microns, porosità di 0,25 cc/g, area superficiale tramite B.E.T. 25 m<sup>2</sup>/g.

Vengono aggiunti altri 70 ml di eptano e 0,2 ml di 1-butanolo (2,19 mmoli), lasciando poi la sospensione in agitazione per 20 minuti a temperatura ambiente. Si porta quindi la temperatura a 70 °C per 25 minuti, e si raffredda nuovamente a

temperatura ambiente.

È stata ottenuta una sospensione contenente 1025 mg di componente solido di catalizzatore, comprendente i seguenti costituenti: Ti 0,51 mmoli; Mg 2,82 mmoli; Cl 7,17 mmoli; silice 340 mg; THF 2,01 mmoli; BuOH 1,65 mmoli, con un rapporto molare BuOH/THF nel solido uguale a 0,826. Esso non viene separato dal liquido di sospensione, ma direttamente sottoposto ad attivazione mediante il trattamento descritto nell'esempio successivo.

#### ESEMPIO 2 Attivazione del componente solido

Il componente solido ottenuto nell'esempio 1 viene attivato mediante contatto e reazione con una adatta quantità di un alluminio alchile in due stadi successivi.

A 100 ml della sospensione ottenuta nell'esempio 1, contenenti 1000 mg di componente solido, introdotti in un recipiente in vetro posto sotto azoto, sono stati aggiunti 1,3 ml di tri-n-esil alluminio 1 M in eptano (THA; 1,3 mmoli), diluiti in ulteriori circa 10 ml di eptano (rapporto THA/(BuOH+THF) = 0,355). Si lascia in agitazione a temperatura ambiente per circa 60 minuti e si aggiungono quindi alla stessa temperatura 2,17 ml di dietilalluminio cloruro 1 M in eptano (DEAC; 2,17 mmoli; rapporto DEAC/(BuOH+THF) = 0,593), lasciando ancora in agitazione per circa 60 minuti. Si ottiene una sospensione del componente solido attivato con una concentrazione in titanio di 4,5 mmoli/l, la quale viene introdotta direttamente nel reattore di polimerizzazione per la preparazione del desiderato polietilene.

#### Esempio 3

Viene ripetuta esattamente la procedura del precedente esempio 1, ma aggiungendo 0,35 ml di acido 2-etil-esanoico puro (AEE; 2,19 mmoli) invece di n-butanolo, come composto protico  $D_p$ . Al termine si ottengono 1064 mg di un

PC

componente solido di catalizzatore, in sospensione di eptano, comprendente: Ti 0,50 mmoli; Mg 2,82 mmoli; Cl 7,17 mmoli; silice 339,88 mg; THF 3,39 mmoli; AEE 0,92 mmoli, con un rapporto molare sul solido  $AEE/THF = 0,272$

#### Esempio 4

Il componente solido di catalizzatore ottenuto nel precedente esempio 3 viene attivato con lo stesso procedimento descritto nell'esempio 2, ma utilizzando le seguenti quantità di reagenti:

1,3 ml di tri-n-esilalluminio 1 M in eptano (1,3 mmoli) diluiti in circa 10 ml di eptano (rapporto  $THA/(AEE+THF) = 0,302$ ), 2,17 ml di dietilalluminio cloruro 1 M (rapporto  $DEAC/THF = 0,503$ ).

Si ottiene al termine una sospensione comprendente una concentrazione in titanio pari a 4,4 mmoli/litro.

#### Esempi 5-12: polimerizzazione di etilene

Sono stati condotte diverse prove di copolimerizzazione di etilene (C2) con 1-esene (C6), in un reattore a letto fluido per fase gas, di geometria cilindrica, simile al reattore raffigurato e descritto nei citati brevetti US 4.302.565, US 4.302.566, US 4.303.771, il cui contenuto è qui integralmente incorporato come riferimento, con un volume interno totale di 2,33 m<sup>3</sup>. La reazione è stata condotta a una temperatura media di 84 °C. Una corrente gassosa contenente etilene e 1-esene viene introdotta dal basso mediante un piatto di distribuzione con una velocità superficiale dei gas di circa 0,50 m/s. Il rapporto etilene/1-esene viene fissato come indicato nella successiva Tabella 1 per ciascuna prova. Nella Tabella 1 sono inoltre riportate le condizioni del letto fluido (peso, livello, e tempo di residenza espresso in termini di BTO, bed turnover).

La sospensione del componente solido attivato, preparata come nei

PC

precedenti esempi 2 o 4, viene introdotta nel reattore lateralmente insieme con una soluzione di cocatalizzatore, costituito da alluminio trimetile (TMA) o alluminio trietile (TEA) al 5 % in peso in esano, con una portata tale da rispettare il rapporto atomico Al/Ti secondo quanto riportato nella Tabella 1.

Il catalizzatore nella sua forma attiva finale viene formato per reazione del componente solido attivato e del co-catalizzatore *in situ* direttamente nel letto fluido.

Nella parte inferiore del reattore il polimero ottenuto in forma di particolato grossolanamente sferico avente densità e diametro medio (APS) indicati in Tabella 1, viene prelevato in continuo, sottoposto a disattivazione del catalizzatore, separazione dei monomeri non reagiti e inviato ad una apparecchiatura di estrusione-granulazione per l'ottenimento del prodotto in forma granulare, adatto al trasporto e la successiva trasformazione. Nella Tabella 1 è riportata per ciascuna prova l'attività del catalizzatore (in kg di polimero per grammo di Ti nel catalizzatore).

Una parte del polimero viene caratterizzata per le proprietà reologiche (indice di fuso MI e sensibilità allo sforzo di taglio SS) e la densità. Una parte viene sottoposta a filmatura mediante una apparecchiatura di estrusione soffiaggio Mod. UNION TR60 con linea cast monostrato Bielloni, per l'ottenimento di film adatti alla misurazione delle caratteristiche meccaniche (resistenza alla perforazione, prova di dardo e Elmendorf (MD)). Una parte del film viene sottoposta alla misura per la determinazione del potere collante secondo il metodo ASTM D5458-95 che è correlato all'appiccicosità residua.

#### Esempi 13 e 14 (comparativi)

Con lo stesso reattore e in condizioni analoghe a quelle descritte nei

precedenti esempi da 5 a 12, sono state effettuate due prove di polimerizzazione utilizzando un catalizzatore ottenuto a partire dal componente solido non modificato, preparato secondo l'esempio 1 del suddetto brevetto US 5.290.745, ma attivato ripetendo il procedimento del precedente esempio 2. Le condizioni utilizzate e le caratteristiche dei polimeri ottenuti sono riassunte nelle sottostanti Tabelle 1 e 2.

Dall'esame dei dati riportati in tabella 2 si rileva immediatamente la sorprendente riduzione del potere collante (sempre inferiore a 190 cN) del polietilene in tutti gli esempi in accordo con l'invenzione, rispetto ai valori di 327 e 350 cN, caratteristici dei polietileni ottenuti con il processo basato su catalizzatori tradizionali. Tutte le altre caratteristiche sono invece allineate con i soddisfacenti valori dei polietileni tradizionali.





ESEMPIO	5	6	7	8	9	10	11	12	13 (Comp)	14 (Comp)
Componente Solido di Catalizzatore (Es. N.)	2	4	4	4	4	4	2	2	-	-
Pressione (kPa)	605	708	771	779	833	790	725	745	690	748
Alluminio alchile	TMA	TEA	TEA	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA	TEA	TMA
Al/Ti (atom./atom.)	91	95	85	79	110	46	75	73	141,2	93,5
H <sub>2</sub> /etilene (mol./mol.)	0,225	0,199	0,172	0,182	0,184	0,202	0,196	0,184	0,185	0,22
Esene/etilene (mol./mol.)	0,149	0,177	0,163	0,151	0,154	0,161	0,145	0,138	0,140	0,153
Peso Letto (kg)	58	56	55	54	53	52	54	54	57,6	54,1
Livello letto (m)	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,1	2,1	2,0	2,1	1,99
BTO (h)	3,0	3,0	3,1	3,2	2,8	2,8	3,0	3,0	2,5	2,7
Produzione (kg/h)	19,1	19,0	17,7	17,0	17,0	19,0	19,0	18,0	22,7	20
Attività (kgPE/gTi)	1163	1170	1053	1015	1053	948	1068	1060	1290	910

TABELLA1: Processo di polimerizzazione

ESEMPIO	5	6	7	8	9	10	11	12	13 (comp.)	14 (comp.)
MI (g/10 min.)	2,55	2,67	2,56	2,63	2,46	2,48	2,60	2,55	2,83	2,51
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	0,9171	0,9175	0,9181	0,9167	0,9177	0,9173	0,9171	0,9182	0,9192	0,9169
S.S.	31,0	29,6	30,6	30,0	31,2	29,7	30,5	30,0	31,0	29,0
Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	0,297	0,303	0,310	0,284	0,274	0,276	0,308	0,325	0,331	0,352
APS (µm)	566	620	617	651	643	670	536	540	513	563
Potere collante (cN)	183	172	158	181	183	166	176	169	327	350
Perforazione (N/mm)	1461	1461	1356	1501	1776	1642	1450	1536	1387	1450
Dardo (J/mm)	35	43	41	50	33	50	44	42	33	37
Elmendorf MD (N/mm)	130	121	103	101	106	110	134	136	132	170

TABELLA 2: Caratterizzazione del polietilene

## RIVENDICAZIONI

1. Componente solido di catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene, comprendente titanio, magnesio, cloro, un composto protico organoossigenato  $D_p$  e un composto aprotico neutro elettrondonatore  $D$ , nei seguenti intervalli di rapporti molari:

$$Mg/Ti = 1,0 - 50 \quad ; \quad D/Ti = 1,0 - 15 \quad ;$$

$$Cl/Ti = 6,0 - 100 \quad ; \quad D_p/D = 0,05 - 3 \quad .$$

2. Componente solido secondo la rivendicazione 1, comprendente in aggiunta un solido inerte  $I$  in una opportuna forma granulare, in una quantità da 10 a 90 % in peso rispetto al peso totale del componente solido.
3. Componente solido secondo la rivendicazione 2, in cui detto solido inerte  $I$  è in quantità dal 25 al 50% in peso.
4. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto solido inerte  $I$  è scelto tra i solidi inorganici granulari compresi nel gruppo: silice, titania, silico-alluminati, carbonato di calcio, magnesio cloruro, aventi dimensioni medie del granulo da 10  $\mu m$  a 300  $\mu m$ .
5. Componente solido secondo la rivendicazione 4, in cui detto solido  $I$  è costituito da silice microsferoidale con diametro medio da 20 a 100  $\mu m$ , avente un'area superficiale BET da 150 a 400  $m^2/g$ , una porosità totale >80% ed un raggio medio dei pori da 50 a 200 Å.
6. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dai seguenti intervalli di rapporti molari tra i costituenti:
 
$$Mg/Ti = 1,5 - 10 \quad ; \quad D/Ti = 3,0 - 8,0 \quad ;$$

$$Cl/Ti = 10 - 25 \quad ; \quad D_p/D = 0,1 - 2,0 \quad .$$
7. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in

cui detto rapporto  $D_p/D$  è compreso tra 0,2 e 1,0.

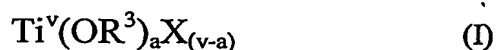
8. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto composto protico organoossigenato  $D_p$  è scelto tra i composti aventi la seguente formula (II):



dove: R è un radicale idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico, eventualmente fluorurato, contenente da 1 a 30 atomi di carbonio;  
A è scelto tra i gruppi divalenti di formula  $CR^1R^2$ , CO, SCO, preferibilmente CO o  $CR^1R^2$ , in cui ciascun  $R^1$  e  $R^2$  è indipendentemente idrogeno o un gruppo alifatico o aromatico avente da 1 a 10 atomi di carbonio; e  
m è 0 o 1.

9. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto composto protico organoossigenato  $D_p$  è scelto tra gli alcoli e gli acidi organici, alifatici o aromatici, preferibilmente alifatici, aventi da 2 a 10 atomi di carbonio.
10. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto composto elettrondonatore aprotico D è un composto organico coordinante avente da 3 a 20 atomi di carbonio, comprendente almeno un eteroatomo scelto tra i composti non metallici dei gruppi 15 e 16, preferibilmente almeno un atomo di ossigeno legato a un atomo di carbonio.
11. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto composto elettrondonatore D è scelto tra i composti delle classi dei chetoni, eteri, esteri, ammine, ammidi, tioeteri, e xantati, lineari o ciclici, alifatici o aromatici, aventi da 4 a 10 atomi di carbonio.

12. Componente solido secondo una delle precedenti rivendicazioni 10 o 11, in cui detto composto D è scelto tra dibutiletere, diesiletere, metiletilchetone, diisobutilchetone, tetraidrofurano, diossano, acetato di etile, butirrolattone, preferibilmente tetraidrofurano.
13. Componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto titanio è presente in quantità da 1 a 10 % in peso.
14. Procedimento per la preparazione di un componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 13, comprendente i seguenti stadi in successione:
  - (a) formazione di una miscela e dissoluzione, in un composto organico aprotico elettrondonatore D, di un cloruro di magnesio e di un composto di titanio avente formula (I):



dove: ciascun  $\text{R}^3$  rappresenta un radicale idrocarbile o acile avente da 1 a 15 atomi di carbonio,  
 ciascun X è scelto tra cloro, bromo o iodio,  
 v è 3 o 4 e rappresenta lo stato di ossidazione del titanio,  
 a è un numero variabile tra 0 e v,

con un rapporto molare tra magnesio e titanio compreso tra 1/1 e 50/1;

- (b) separazione parziale del composto D da detta miscela preparata nello stadio (a) fino ad ottenere un residuo solido a temperatura ambiente, in cui il rapporto D/Ti è compreso tra 1,5 e 40,
- (c) formazione di una sospensione di detto residuo solido in un mezzo liquido inerte,
- (d) aggiunta a detta sospensione di un composto protico organoossigenato

$D_p$ , in quantità tale che il rapporto molare  $D_p/D$  sia compreso tra 0,2 e 1,2, e mantenimento della miscela fino a formare il desiderato componente solido di catalizzatore.

15. Procedimento secondo la precedente rivendicazione 14, in cui, nello stadio (a) viene aggiunto anche un solido inerte I in una adatta forma granulare.
16. Procedimento secondo la precedente rivendicazione 15, in cui detto solido inerte I è scelto tra i solidi inorganici granulari compresi nel gruppo: silice, titania, silico-alluminati, carbonato di calcio, magnesio cloruro, aventi dimensioni medie del granulo da 10  $\mu m$  a 300  $\mu m$ .
17. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 15 o 16, in cui detto solido I è costituito da silice microsferoidale con diametro medio da 20 a 100  $\mu m$ , avente un'area superficiale BET da 150 a 400  $m^2/g$ , una porosità totale maggiore di 80% ed un raggio medio dei pori da 50 a 200 Å.
18. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 17, in cui detto composto di titanio avente formula (I) è essenzialmente solubile in detto composto D ed è scelto tra i cloruri, bromuri, alcoolati e carbossilati di titanio.
19. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 e 17, in cui detto composto di formula (I) nello stadio (a) è titanio tricloruro.
20. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 19, in cui detto cloruro di magnesio è in forma amorfa o semiamorfa.
21. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 20, in cui, in detto stadio (a), il rapporto atomico tra magnesio e titanio è compreso tra 1,0 e 50 e il rapporto (moli D)/(atomi Ti) è compreso tra 5 e

100.

22. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 21, in cui detto stadio (a) viene condotto ad una temperatura compresa tra temperatura ambiente e la temperatura di ebollizione del composto donatore D, per un tempo variabile da alcuni minuti a 24 ore, fino a solubilizzare almeno 80% dei detti composti di Ti e Mg.
23. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 22, in cui detto stadio (b) viene condotto mediante evaporazione, preferibilmente per spray-drying.
24. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 23, in cui il rapporto molare  $D_p/D$  in detto stadio (d) è compreso tra 0,3 e 0,7.
25. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 14 a 24, in cui detto stadio (d) è condotto scaldando la miscela tra 40 e 100°C, per un periodo variabile da 5 minuti a 5 ore.
26. Procedimento secondo la precedente rivendicazione 25, in cui la miscela di reazione in detto stadio (d) viene scaldata ad una temperatura tra 60 e 80 °C, per un periodo tra 5 e 60 minuti.
27. Procedimento per la preparazione di un componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 13, comprendente la reazione in un mezzo liquido inerte di un precursore solido contenente titanio, magnesio, cloro, un composto aprotico elettrondonatore D ed eventualmente un composto solido inerte I, in cui i costituenti sono tra loro nei seguenti rapporti molari:

$$\text{Mg/Ti} = 1 - 50 \quad ; \quad \text{D/Ti} = 2,0 - 20 \quad ; \quad \text{Cl/Ti} = 6 - 100$$

e detto solido inerte I è in quantità compresa tra 0 e 95%,  
con un composto protico organoossigenato  $D_p$ , in quantità tale che il  
rapporto molare  $D_p/D$  sia compreso tra 0,2 e 1,2, fino al raggiungimento  
dell'equilibrio.

28. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui detto precursore solido è  
caratterizzato dai seguenti rapporti tra i costituenti:

$$Mg/Ti = 1,5 - 10 \quad ; \quad D/Ti = 4,0 - 12 \quad ; \quad Cl/Ti = 10 - 30 \quad ,$$

e detto solido inerte I è tra 20 e 60% in peso rispetto al peso totale del  
precursore.

29. Procedimento secondo una delle precedenti rivendicazioni 27 e 28, in cui il  
rapporto molare  $D_p/D$  in detto stadio è compreso tra 0,3 e 0,7.

30. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 27 a  
29, in cui detta reazione è condotta ad una temperatura tra 40 e 100°C per  
un periodo variabile da 5 minuti a 5 ore.

31. Procedimento secondo la precedente rivendicazione 30, in cui detta reazione  
è condotta tra 60 e 80 °C, per un periodo tra 5 e 60 minuti.

32. Catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene, comprendente titanio,  
magnesio, alluminio e cloro, ottenuto mediante contatto e reazione di detto  
componente solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da  
1 a 13, con un co-catalizzatore costituito da un composto organometallico  
alchilico dell'alluminio.

33. Catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene secondo la  
rivendicazione 32, in cui detto composto organometallico dell'alluminio è  
scelto tra gli alluminio trialchili che contengono da 1 a 10 atomi di carbonio  
in ciascun gruppo alchile.





34. Catalizzatore secondo la rivendicazione 32 o 33, in cui il rapporto atomico tra l'alluminio (nel co-catalizzatore) ed il titanio (nel componente solido di catalizzatore) è compreso tra 10:1 e 500:1 e preferibilmente da 50:1 a 200:1.
35. Catalizzatore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 32 a 34, in cui il contatto tra il componente solido e il co-catalizzatore è ottenuto *in situ* nel reattore di polimerizzazione.
36. Catalizzatore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 32 a 35, in cui detto componente solido viene attivato prima del contatto con detto co-catalizzatore, per reazione con un alluminio alchile o alchil cloruro rappresentabile mediante la seguente formula generale (III):



dove R' è un radicale alchilico, lineare o ramificato, contenente da 1 a 20 atomi di carbonio, X è scelto tra H e Cl, preferibilmente Cl, e "n" è un numero decimale avente valori compresi tra 1 e 3, preferibilmente tra 2 e 3;

in una quantità tale che il rapporto  $\text{Al}/(\text{D}+\text{D}_p)$  tra le moli l'alluminio in detto composto di formula (III) e il totale delle moli di D e  $\text{D}_p$  in detto componente solido, sia compresa tra 0,1 e 1,5.

37. Catalizzatore secondo la rivendicazione 36, in cui detto R' nella formula (III) è un radicale alifatico, lineare o ramificato, avente da 2 a 8 atomi di carbonio.
38. Catalizzatore secondo una delle precedenti rivendicazioni 36 e 37, in cui detto rapporto  $\text{Al}/(\text{D}+\text{D}_p)$  è compreso tra 0,2 e 1,3, preferibilmente tra 0,3 e 1,0.
39. Catalizzatore secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 36 a

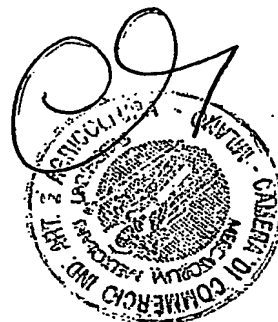
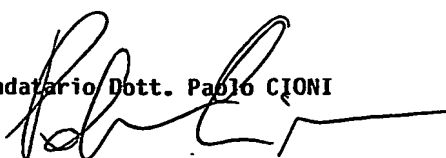
PC

- 38, in cui detto componente solido viene attivato in due stadi successivi per reazione nel primo stadio con un alluminio trialchile ( $n = 3$  in formula (III)), e nel secondo stadio con un alluminio dialchilcloruro ( $n = 2$ ,  $X = Cl$ , in formula (III)), in una quantità tale che, complessivamente, il rapporto molare  $Al/(D + D_p)$  sia compreso tra 0,1 e 1,3, preferibilmente tra 0,4 e 1,1.
40. Catalizzatore secondo la rivendicazione 39, in cui, nel detto primo stadio il rapporto molare  $AlR_3/(D + D_p)$  è compreso tra 0,1 e 0,4 e nel secondo stadio il rapporto molare  $AlR_2Cl/(D + D_p)$  è compreso tra 0,2 e 0,6.
41. Processo di (co)polimerizzazione dell'etilene, comprendente far reagire etilene ed eventualmente almeno una  $\alpha$ -olefina, nelle opportune condizioni di polimerizzazione, in presenza del detto catalizzatore in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 32 a 40.
42. Processo secondo la rivendicazione 41, condotto in fase gas con il metodo del letto fluido, in cui una corrente di etilene e delle eventuali  $\alpha$ -olefine è fatta reagire in presenza di una sufficiente quantità di catalizzatore, ad una temperatura tra 70 e 115 °C, e ad una pressione compresa tra 500 e 1000 kPa.
43. Processo secondo la rivendicazione 42, in presenza del catalizzatore in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 36 a 40.
44. Processo secondo una delle rivendicazioni 42 e 43, in cui detta  $\alpha$ -olefina è scelta tra 1-butene, 1-esene e 1-ottene, ed è in quantità tale che il rapporto molare con etilene è compreso tra 0,1 e 1,0.

MILANO 14 NOV. 2003

PC

Il Mandatario Dott. Paolo CIONI



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**